

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-220403

(43)Date of publication of application : 31.08.1993

(51)Int.Cl. B01J 29/34
B01D 53/36

(21)Application number : 04-130936

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 22.05.1992

(72)Inventor : SUZUKI HIROMASA

(30)Priority

Priority number : 40333179 Priority date : 16.12.1991 Priority country : JP

(54) EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an exhaust gas purifying catalyst excellent in NOx purifying activity after durable treatment and effective for purifying exhaust gas of an oxygen excessive atmosphere.

CONSTITUTION: At least one kind of a metal selected from copper, cobalt, nickel, iron and platinum is supported on zeolite β or copper and alkaline earth metal and/or rare earth metal are supported on zeolite β .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-220403

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl.⁵

B 0 1 J 29/34

B 0 1 D 53/36

識別記号

庁内整理番号

A 7038-4G

1 0 2 B 9042-4D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-130936

(22)出願日 平成4年(1992)5月22日

(31)優先権主張番号 特願平3-331790

(32)優先日 平3(1991)12月16日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 鈴木 宏昌

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【目的】 耐久処理後のNO_x浄化活性に優れた、酸素過剰雰囲気下の排気ガスの浄化に有効な排気ガス浄化用触媒を提供する。

【構成】 ゼオライトβに、銅、コバルト、ニッケル、鉄及び白金の中から選ばれる少なくとも1種の金属を担持せしめるか、又はゼオライトβに、銅とアルカリ土類金属及び／又は希土類金属を担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ゼオライトβに、銅、コバルト、ニッケル、鉄及び白金の中から選ばれた少なくとも一種の金属を担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】ゼオライトβに、銅と、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属とを共存担持せしめてなる請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車等の内燃機関などから排出される排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)を浄化する排気ガス浄化用触媒に関し、更に詳しくは、希薄燃焼エンジンからの排気ガスのような酸素過剰雰囲気下の排気ガス中(所謂リーン排気ガス中)の NO_x を効率良く窒素(N_2)と酸素(O_2)とに分解して浄化することのできる排気ガス浄化用触媒に関する。なお、本発明において「酸素過剰雰囲気」とは排気ガス中に含まれる一酸化炭素、水素及び炭化水素等の還元性物質を完全に酸化させるのに必要な酸素量よりも過剰な量の酸素が含まれている雰囲気をいう。

【0002】

【従来の技術】内燃機関から排出される排気ガス中の有害物質である窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)は、例えば白金、ロジウム、パラジウム等を担体上に担持させた三元触媒により除去することが知られている。しかしながら、ディーゼルエンジン排気ガスについては、排気ガス中に酸素が多く含まれているために、上記三元触媒は窒素酸化物の浄化用には有効ではなかった。

【0003】また近年のガソリンエンジンにおいては、低燃費化や排出炭酸ガスの低減の目的で希薄燃焼させることが必要となってきた。しかしながら、この希薄燃焼ガソリンエンジンの排気ガスは、酸素過剰雰囲気であるため、上記した従来の三元触媒は有効ではなかった。

【0004】かかる状況下に自動車の排気ガス浄化用触媒として、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と、窒素酸化物(NO_x)の還元を同時に行なう触媒が種々提案されている。このような触媒として、例えば NO_x の接触分解用触媒としてゼオライトに銅をイオン交換した銅担持ゼオライト触媒($\text{Cu}/\text{ZSM}-5$) (例えば特開昭60-125250号公報参照)が知られている。

【0005】また、米国特許第3308069号(1967)(Mobil Oil)にはゼオライトβの製造法が示されているが、ゼオライトβを用いた NO_x 浄化触媒に関する記載は全く認められない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来知られている銅イオン交換ゼオライト(ZSM-5)触媒は、

その触媒耐久性に問題があるため、実用化されていなかった。即ち、銅/ゼオライト(ZSM-5)触媒は、初期 NO_x 浄化率が高いが、例えば600℃程度の高温で耐久処理した後の NO_x 浄化率が低いという問題があった。従って、本発明は、耐熱性が高く、耐久処理後においても NO_x 浄化率の高い排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、ゼオライトβに、銅、コバルト、ニッケル、鉄及び白金の中から選ばれた少なくとも一種の金属を担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒が提供される。

【0008】本発明に従えば、また、ゼオライトβに、銅と、アルカリ土類金属及び希土類金属の中から選ばれた少なくとも一種の金属とを共存担持せしめてなる排気ガス浄化用触媒が提供される。

【0009】本発明者らは、従来公知のゼオライト(ZSM-5)担持の排気ガス浄化用触媒の耐久性の問題を解決すべく種々検討を進めていたところ、銅、コバルト、ニッケル、鉄及び/又は白金の金属を従来のゼオライト(ZSM-5)とは異なるゼオライトβに担持させることにより耐熱性の高い排気ガス浄化用触媒を得ることに成功した。

【0010】本発明者らは更に検討をすすめた結果、ゼオライトβに、銅と、アルカリ土類金属及び/又は希土類金属とを共存担持させることにより触媒の浄化性能及び耐久性能が一層高くすることができることを見出した。

【0011】ゼオライトβ自体は公知であり、例えば前記した米国特許第3308069号明細書にその製造方法が記載されており、本発明ではかかる方法によって製造したゼオライトβを担体として用いることができる。

【0012】ゼオライトβの製造法について、更に説明すると、前記した米国特許に記載されるように、シリカ源として例えばシリカゾル、アルミナ源として例えばアルミン酸ナトリウム、結晶化型剤として例えばTEA(テトラエチルアンモニウムヒドロキシド)を用いて、水熱合成によりゼオライトβを合成することができる。水熱合成は例えば混合ゲル体をテフロンライニングのステンレス製オートクレーブにて自然圧力下(〜20kg/cm²)150℃にて2〜10日間保持し、目的のゼオライトβ結晶体を得ることができる。得られた結晶体は水洗・乾燥し、550℃に加熱して残留有機分を取り除いて触媒用担体とすることができる。この時の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は10〜100が好ましく、30〜40が更に好ましい。

【0013】本発明の第一の態様では上記触媒担体に常法に従って、イオン交換法や含浸法等により、Cu、Co、Ni、Fe、Pt及びPdの中から選ばれた少なくとも1種の金属を担持する。イオン交換は前記金属の適当な水溶性塩(例えば酢酸塩、硝酸塩など)の水溶液に

10

20

30

40

50

浸漬して行なうことができる。前記金属の担持量には特に限定はないが、好ましくはゼオライト β 中のAlと金属の原子比で1:0.5~1:2である。

【0014】本発明の第二の態様では、前述のゼオライト β 担体に、常法に従って、イオン交換法又は含浸法により、Cuを担持せしめる。Cuの担持量には特に限定はないが、好ましくはゼオライト β 中のAlに対し50~80モル%が良い。50モル%未満の担持量では所望の触媒効果が得られにくくなり、逆に80モル%を超えると、Cuが移動凝集し易くなり、また希土類及びアルカリ土類元素も担持しにくくなる傾向にある。

【0015】本発明の第二の態様で用いる希土類元素としてはLa、Ce、Nd、Y、Pr、Smが望ましく、またアルカリ土類元素としては中でもMg、Ca、Sr、Baが望ましい。本発明の触媒はCuに加え上記元素を一種以上担持してなる。希土類及び/又はアルカリ土類元素の担持量には特に限定はないが、好ましくはゼオライト β 中のAlに対する比にして20~50モル%であり、Cuを合わせた担持量はゼオライト β 中のAlに対して、好ましくは80~120モル%で、100モル%であるのが最も好ましい。

【0016】本発明の第二の態様において、ゼオライト β にCuをイオン交換で担持する場合は、アンモニア等を添加して、塩基性とした水溶液中で行う方が交換性が良くて好ましい。また、そのときのpHは10~12の範囲にするのが最も好ましい。

【0017】希土類金属及びアルカリ土類金属の担持法としては一般的方法に従って、例えば酢酸、硝酸塩等を用い、担持順序としてはCuイオン交換後に行うのがよく、Cuイオンの再溶出を抑える目的でアンモニア等の添加によりpHを10~12の範囲にして担持させるのが好ましい。

【0018】本発明に係る触媒は、粉状体、ペレット状体、ハニカム状体など形状、構造を問わず任意の形態で用いることができる。

【0019】本発明に係る排気ガス浄化用触媒は、NO_x、CO及びHCを含む排気ガス、特に酸素過剰排気ガス（即ち、自動車等の内燃機関から排出される空燃比の大きい状態（いわゆるリーン領域）での排気ガス）と通常の方法で接触させることにより排気ガスを浄化することができる。

【0020】本発明に係る触媒を用いる浄化方法において、排気ガスを触媒層に導入する空間速度（SV）には特に制限はない。また、触媒層の温度は300~500℃であるのが好ましい。

【0021】

【作用】本発明の第一の態様によれば、従来のゼオライト（ZSM-5）より耐熱性の高いゼオライト β を担体として用いるため、炭化水素と窒素酸化物とを含有する酸化性排気ガス中の窒素酸化物を効果的に除去することがで

き、しかも従来公知のCu/ZSM-5触媒を上回る耐久性を持つ触媒を得ることができる。

【0022】本発明の第二の態様ではゼオライト β に銅と希土類及び/又はアルカリ土類金属とを担持するので、CuはNOを選択的に吸着する能力を持ち、他のものに比し、NO吸着能に優れており、一方希土類及びアルカリ土類元素自体もNO及びNO₂を吸着し、触媒活性性能を有しているため、Cuと希土類及び/又はアルカリ土類元素とをゼオライト β へ担持することによって優れた性能を発揮するのである。特に、Cuイオンは600~800℃という温度において金属Cuに還元されやすくゼオライト上を移動凝集し、耐久性が低下しやすい傾向にあったが、本発明によればこのCuの移動凝集を希土類及び/又はアルカリ土類元素がCuイオン間に介在させることにより抑制する効果をも有し、耐久性能の向上を図ることができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例に従って本発明を具体的に説明するが、本発明を以下の実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0024】実施例1及び比較例1

ゼオライト β の製法

アルミン酸ナトリウム17.4g、シリカゾル（日産化学（株）製スノーテックスN SiO₂、40重量%）581.0g、TEAOH（テトラエチルアンモニウムヒドロキシド Aldrich製、40重量%）210.7g及び水48.0gからなる混合ゲル体を調製し、この混合ゲル体をテフロンライニングステンレス製オートクレープに仕込み、150℃で6日間保持し、水熱合成を行った。得られた結晶体を水洗・乾燥し、550℃にて残留有機分を除去し、目的のゼオライト β を得た。この時のSi/Al比は20であった。

【0025】得られたゼオライト β を触媒種としての酢酸銅水溶液（アンモニア添加により、pH=11とする）に浸漬させ、銅イオン交換を行った。イオン交換率は107%であった。イオン交換後、粉末を乾燥（100℃）し、500℃で焼成し、Cu/ゼオライト β 触媒（実施例1）を得た。比較触媒として銅イオン交換（イオン交換法は上記と同様）により、Cu/ZSM-5（比較例1）を得た。イオン交換率は109%であった。

【0026】上で調製した実施例1の触媒と比較例1の触媒を、自動車の排気ガスを模擬した以下の組成並びに条件のガスに接触させて浄化性能を比較した。

【0027】モデルガスのガス組成（容積%）：CO；0.1%、H₂；0.03%、C₃H₆；0.08%、O₂；4.3%、N₂；0.1%、CO₂；11.9%、H₂O；2.3%及びN₂；残量SV=42whr⁻¹

【0028】触媒層の温度を350℃、400℃及び450℃として求めたHC、CO及びNO_xの浄化率（初期浄化率）を表1に示す。次に各触媒を水10容積%を含む空気

流通下に 600℃で20時間の耐久処理を施し、この触媒について上と同様にして浄化性能を評価した。得られた浄化率（耐久後浄化率）を表2に示す。

【0029】

【表1】

表1 初期浄化率（％）

	350℃			400℃			450℃		
	H C	C O	N O _x	H C	C O	N O _x	H C	C O	N O _x
実施例触媒	56	60	22	90	92	41	99	98	45
比較例触媒	45	50	16	99	98	53	100	100	52

【0030】

【表2】

表2 600℃で20時間耐久後の浄化率（％）

	350℃			400℃			450℃		
	H C	C O	N O _x	H C	C O	N O _x	H C	C O	N O _x
実施例触媒	44	48	13	72	65	25	88	90	33
比較例触媒	24	30	4	71	78	15	86	88	27

【0031】実施例2及び比較例2

本発明に係る触媒を調製し、これらの触媒について酸素過剰のリーン状態のモデルガスを用いてNOに対する浄化性能評価を行った。また、比較触媒に付いても同様の評価を行った。本発明に係る触媒担体であるゼオライトβは実施例1と同じようにして調製した。このゼオライトβに対し、酢酸銅水溶液（アンモニアを添加しpH=11に調整）にてイオン交換を一昼夜攪拌下で行い、ろ過し、洗浄し、110℃で乾燥した。ここまででできた触媒を比較触媒C-1とする。その後Cuを担持した上記触媒をLa、Ce、Y、Mg、Ca、Sr又はBaの酢酸

塩からなる水溶液に浸漬し（アンモニアを添加しpH=11に調整）、希土類又はアルカリ土類元素を担持し、ろ過し、洗浄し、110℃で乾燥し、その後、500℃で3時間空気中にて焼成して目的の実施例触媒2-1～2-8を得た。なお比較触媒C-2はゼオライトβに代えて従来のゼオライトZSM-5にCuを同様にしてイオン交換した比較例である。実施例2及び比較例2の触媒組成及び担持量（ゼオライト中のAlに対するモル比％）を表3に示す。

【0032】

表3

触媒No. 触媒組成と担持量（ゼオライト中のAlに対するモル比／％）

2-1	Cu (50)	+	La (30)
2-2	Cu (50)	+	Ce (30)
2-3	Cu (50)	+	Y (30)
2-4	Cu (50)	+	Ca (30)
2-5	Cu (50)	+	Mg (30)
2-6	Cu (50)	+	Sr (30)
2-7	Cu (50)	+	Ba (30)

7

8

2-8 Cu (50) + Mg (30) + La (20)

C-1 Cu (50) (ゼオライトβ)

C-2 Cu (50) (ZSM-5)

【0033】上で調製したペレット状の実施例2(2-1~2-8)及び比較例2(C-1及びC-2)を自動車の排気ガスを模擬した以下の組成並びに条件のガスに接触させて、浄化性能を評価した。

【0034】モデルガスのガス組成(容積%) : CO : 0.1%, H₂ : 0.03%, C₃H₆ : 0.08%, O₂ : 4.3%, NO : 0.1%, CO₂ : 11.9%, H₂O : 10% (耐久処理)、3%

(活性評価)及びN₂:残量空間速度(SV)=42万hr⁻¹

触媒活性評価:上記モデルガス中で700℃×5時間保持し、耐久処理し、その後前記モデルガス中で400℃においてNO_x浄化率を測定した。結果を表4に示す。

【0035】

表4

触媒No. NO_x浄化率(%)

2-1	46
2-2	44
2-3	42
2-4	48
2-5	50
2-6	45
2-7	41
2-8	51
C-1	30
C-2	12

(注) 初期活性は耐久処理後の活性と実質的に変化がなかった。

【0036】

【発明の効果】本発明の第一の態様に従えば、例えば表1及び表2の結果から明らかなように、初期活性は比較例触媒より特に400℃及び450℃において若干劣るもの

の、耐久処理後においては比較例触媒を上回る性能を有している。本発明の第二の態様に従えば、表4の結果から明らかなように比較例触媒に比して著しく耐久性に優れており、その値は実施例1のものより優れている。

Partial translation of JP-A-5-220403

(54) Title of the Invention: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GASES

(43) Date of publication of application: August 31, 1993

5 (21) Application number: 4-130936

(22) Date of filing: May 22, 1992

(71) Applicant: Toyota Motor Corp

(72) Inventor: Hiromasa SUZUKI

10 [0014] In a second aspect of the present invention, the above
zeolite β carrier is deposited with Cu in conventional manner
by means of ion exchange or impregnation process. The amount of
Cu to be deposited is not particularly restricted but may in the
molar range of 50 to 80 based on Al which is in the zeolite β .
15 If the ratio is less than 50 moles, it will not give a prescribed
catalytic activity. On the other hand, if the ratio exceeds 80
moles, the Cu thereon is liable to migrate and gather and elements
such as rare earth and alkaline earth elements are not liable to
deposit thereon.

20

[0015] As the rare earth elements to be used in the second aspect
of the present invention, La, Ce, Nd, Y, Pr, and Sm are preferable.
As the alkaline earth elements, Mg, Ca, Sr, and Ba are preferable.
In the present catalyst, Cu and at least one elements selected
25 from the above elements are deposited. The amount of the rare
earth and/or alkaline earth elements to be deposited is not
particularly restricted but may in the range of 20 to 50% by mole
based on Al in the zeolite β , and the amount including Cu preferably
in the range of 80 to 120% by mole, and most preferably at 100%
30 by mole.

[0016] In the second aspect of the present invention, in the case of depositing Cu to zeolite β by means of ion exchange, an aqueous basic solution prepared by adding ammonia or the like can be preferably used in view of good ion exchange property. In addition, pH of 10 to 12 is preferably used.

[0018] In the catalyst of the present invention, optional forms such as structure and shape of powder, pellet or honeycomb may be used.

[0019] An exhaust gas purifying catalyst of the present invention can purify exhaust gases by contacting with exhaust gases containing NO_x, CO and HC, in particular oxygen rich exhaust gases (namely, an exhaust gas having a high air-fuel ratio (so called "lean area"), which is exhausted from an internal combustion engine such as automobile).

[0031] Example 2 and Comparative Example 2

A catalyst was prepared in accordance with the present invention, and evaluated for NO purification ratio using a model gas of an oxygen rich gas. This was also applied to a comparative catalyst. The zeolite β which was the catalyst carrier of the present invention was prepared in the same manner as that in Example 1. The zeolite β was ion exchanged with an aqueous copper acetate solution (Its pH was adjusted to 11 by adding ammonia.) with stirring overnight, filtrated, washed with water, and dried at 110°C. The resultant catalyst is referred to as "Comparative catalyst C-1". Then, the Cu-deposited catalyst was immersed in an aqueous acetic acid solution including La, Ce, Y, Mg, Ca, Sr or Ba (Its pH was

adjusted to 11 by adding ammonia.) to deposit the rare earth or alkaline earth elements thereon, filtrated, washed with water, dried at 110°C, and calcined in air at 500°C for three hours to produce catalysts 2-1 to 2-8, respectively. Further, comparative catalyst C-2 was prepared by ion exchange of Cu with conventional ZSM-5 instead of zeolite β . The catalyst compositions and deposited amounts for Example 2 and Comparative example 2 are shown in Table 3.

10 [0032]

TABLE 3

Catalyst No.	Catalyst composition and deposited amount (Molar ratio based on Al in the zeolite)
2-1	Cu (50) + La (30)
15 2-1	Cu (50) + Ce (30)
2-3	Cu (50) + Y (30)
2-4	Cu (50) + Ca (30)
2-5	Cu (50) + Mg (30)
2-6	Cu (50) + Sr (30)
20 2-7	Cu (50) + Ba (30)
2-8	Cu (50) + Mg (30) + La (30)
C-1	Cu (50) (zeolite β)
C-2	Cu (50) (ZSM-5)

25

[0033] Pellets of Examples 2 (2-1 to 2-8) thus prepares in the above and Comparative example 2 (C-1 and C-2) were contacted with a model gas, which was similar to an exhaust gas from an automobile, under conditions as set forth below, and evaluated for purification performance.

30

[0034] Gas composition for the model gas (volume %): CO: 0.1%, H₂: 0.03%, C₃H₆: 0.08%, O₂: 4.3%, NO: 0.1%, CO₂: 11.9%, H₂: 10% (Aging treatment), 3% (Activity test) and N₂: reminder.

5 Space velocity (SV): 420 000 hr⁻¹

Catalyst activity test: The catalysts each was treated using the model gas at 700°C for five hours, and then therein evaluated for NO_x purification rate at 400°C. The results are shown in Table 4.